

AN 2003:59429 HCAPLUS  
 DN 138:354755  
 ED Entered STN: 26 Jan 2003  
 TI Cold-cured epoxy resin composition  
 IN Lapitskaya, T. V.; Lapitskii, V. A.  
 PA Russia  
 SO Russ., No pp. given  
 CODEN: RUXXE7  
 DT Patent  
 LA Russian  
 IC ICM C08L063-00  
 ICS C08K013-02; C08G059-40  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	RU 2186802	C1	20020810	RU 2001-100285	20010105
PRAI	RU 2001-100285		20010105		

AB A title composition, useful for repair of oil and gas pipelines, as casting resin in electronics, in construction works, etc., comprises bisphenol epoxy resin, phenolic Mannich base hardener, a powdered filler and also aliphatic epoxy resin (at bisphenol resin/aliphatic resin ratio 20:80-95:5) and a Schiff base obtained by condensation of ketone with an aliphatic di- and polyamine as addnl. curing agent. The composition cures at  $\geq 5^\circ$  and develops 70% of its strength in 1 h while retaining low viscosity required for automated application. A typical title composition was manufactured by

mixing 70 parts ED-20 with 30 parts DEG-1 for 15 min at  $70^\circ$  and blending 100 parts resin mixture with 35 parts hardener and 410 parts filler, e.g., sand. The hardener is prepared by combining 17.5 parts UP-583 with 17.5 parts of 1:1 Me Et ketone condensation product with diethylenetriamine.

ST bisphenol epoxy resin compn cold curing Schiff base hardener; diethylene glycol epichlorohydrin copolymer cold cured casting compn; diethylenetriamine methyl ethyl ketone adduct curing agent epoxy resin

IT Epoxy resins, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (aliphatic epoxy resin blends; cold-cured epoxy resin composition)

IT Epoxy resins, uses  
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (aliphatic, bisphenol resin blends; cold-cured epoxy resin composition)

IT Mannich bases  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (phenolic, curing agents; cold-cured epoxy resin composition)

IT 25068-38-6, ED-20 25928-94-3, DEG-1  
 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (cold-cured epoxy resin composition)

IT 51505-90-9, UP 583  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (curing agent; cold-cured epoxy resin composition)

IT 78-93-3D, Methyl ethyl ketone, reaction products with diethylenetriamine 111-40-0D, Diethylenetriamine, reaction products with Me Et ketone  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (curing agents; cold-cured epoxy resin composition)

DERWENT-ACC-NO: 2003-137816

DERWENT-WEEK: 200313

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymeric composite used e.g. in repair of oil pipeline and gas pipeline, comprises a mixture of epoxy diene and aliphatic resins, a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent

INVENTOR: LAPITSKAYA T V; LAPITSKII V A

PATENT-ASSIGNEE: LAPITSKAYA T V[LAPII] , LAPITSKII V A[LAPII]

PRIORITY-DATA: 2001RU-100285 (January 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>RU 2186802 C1</u>	August 10, 2002	RU

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
RU 2186802C1	N/A	2001RU-100285	January 5,
2001			

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	C08G59/40	20060101
CIPS	C08K13/02	20060101
CIPS	C08L63/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: RU 2186802 C1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Polymeric composite comprises a mixture of epoxy diene and aliphatic resins, a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent.

USE - Polymer composite, used in repair of oil pipeline and gas pipeline both in summer and winter conditions, and with metallic clutches and pouring compounds in electronics, electric engineering, building and other aims.

ADVANTAGE - The combination of components of composite taken in a specific ratio provides the attainment of 70% strength indices for 24 hr at hardening point and a stable viscosity value.

TITLE-TERMS: POLYMERISE COMPOSITE REPAIR OIL PIPE GAS COMPRISE MIXTURE EPOXY  
DIANE ALIPHATIC RESIN BASE SCHIFF HARDEN AGENT POWDER FILL

DERWENT-CLASS: A88 H03

CPI-CODES: A05-A01B1; A07-A05; A08-D01; A08-R01; H03-B;



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 186 802** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 08 L 63/00, C 08 K 13/02, C**  
**08 G 59/40//C 09 K 3/10, (C 08 L**  
**63/00, 63:02), (C 08 K 13/02,**  
**3:34, 5:16)**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001100285/04, 05.01.2001

(24) Дата начала действия патента. 05.01.2001

(46) Дата публикации: 10.08.2002

(56) Ссылки: ЛАПИЦКИЙ В.А., КРИЦУК А.А.  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И  
СТЕКЛОПЛАСТИКОВ. - КИЕВ: НАУКОВА ДУМ  
КА, 1986, С.11. RU 2102413 C1, 20.01.1998.  
RU 2016014 C1, 15.07.1994. SU 398592 A,  
14.11.1974.

(98) Адрес для переписки:  
109383, Москва, ул. Шоосейная, 110, РИЦ  
Росполимер, ЗАО "ЭНПЦ Эпитал", Т.В.Лапицкой

(71) Заявитель:  
Лапицкая Татьяна Валентиновна,  
Лапицкий Валентин Александрович

(72) Изобретатель: Лапицкая Т.В.,  
Лапицкий В.А.

(73) Патентообладатель:  
Лапицкая Татьяна Валентиновна,  
Лапицкий Валентин Александрович

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композициям, используемым при ремонте нефте- и газопроводов как в летних, так и зимних условиях, с использованием металлических муфт, а также в качестве заливочных компаундов в электронике, электротехнике, строительстве и других целях. Полимерная композиция состоит из

смеси эпоксидных диановой и алифатической смол, в качестве отвердителя содержит смесь основания Маниха с основанием Шиффа, а также порошковый наполнитель. Сочетание компонентов композиции в определенном соотношении обеспечивает достижение 70% прочностных показателей в течение суток при температуре отверждения и стабильную вязкость. 2 табл.

RU 2 186 802 C1

RU 2 186 802 C1



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 186 802** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08 L 63/00, C 08 K 13/02, C**  
**08 G 59/40//C 09 K 3/10, (C 08 L**  
**63/00, 63:02), (C 08 K 13/02,**  
**3:34, 5:16)**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001100285/04, 05.01.2001

(24) Effective date for property rights: 05.01.2001

(46) Date of publication: 10.08.2002

(98) Mail address:  
109383, Moskva, ul. Shossejnaja, 110, RITs  
Rospolimer, ZAO "EhNPTs Ehpital", T.V.Lapitskoj

(71) Applicant:  
Lapitskaja Tat'jana Valentinovna,  
Lapitskij Valentin Aleksandrovich

(72) Inventor: Lapitskaja T.V.,  
Lapitskij V.A.

(73) Proprietor:  
Lapitskaja Tat'jana Valentinovna,  
Lapitskij Valentin Aleksandrovich

(54) **POLYMERIC COMPOSITE**

(57) **Abstract**

FIELD: polymers. SUBSTANCE: polymeric composite consists of a mixture of epoxy diene and aliphatic resins, it comprises a mixture of Mannich's base with Schiff's base as a hardening agent and a powder filling agent also. The combination of components of composite taken in the definite ratio provides the attainment of 70% strength

indices for 24 h at hardening point and a stable viscosity value. The proposed composite is used in repair of oil pipeline and gas pipeline both in summer and winter conditions and involves the use of metallic clutches and pouring compounds in electronics, electric engineering, building and other aims. EFFECT: improved properties of composite. 2 tbl, 16 ex

RU 2 186 802 C1

RU 2 186 802 C1

Изобретение относится к полимерным композициям холодного отверждения на основе эпоксидных диановых смол, отвердителей и порошковых наполнителей, которое может быть использовано при ремонте нефте- и газопроводов как в летних, так и зимних условиях, с использованием металлических муфт, а также в качестве заливочных компаундов в электронике, электротехнике, строительстве и других целях.

Известны полимерные композиции холодного отверждения на основе эпоксидных смол и оснований Шиффа (Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, изд. Энергия, 1973, с. 87 - аналог 1).

Указанные композиции пригодны для холодного отверждения только в тонкослойных покрытиях, но они не могут быть использованы для получения заливочных эпоксидных компаундов и не могут быть использованы при температурах ниже +10°C из-за своей низкой активности.

Известен способ получения оснований Манниха и полимерных композиций на его основе (Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, изд. Энергия, 1973, с. 103, Англ патент 886767 с приоритетом от 05.06.1958, МКИ СО&G - аналог 2).

Недостатком указанных композиций является высокая вязкость, высокая экзотермичность и крайне низкая жизнеспособность, не позволяющие использовать подобную композицию для указанных видов ремонта, включающих закачку большого объема композиции из резервуара под давлением.

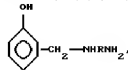
Наиболее близким прототипом являются окрашенные полимерные композиции холодного отверждения на основе эпоксидной диановой смолы и модифицированных аминов, в том числе основания Манниха - продукты конденсации алифатических аминов с фенолом и формальдегидом (см. В.А. Лапицкий, А.А. Крицук, "Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков". - Киев: "Наукова думка", 1985, с. 11).

Недостатками таких композиций являются невозможность их использования при температуре ниже 0°C, низкая жизнеспособность, повышенная вязкость и высокая плаговая температура экзотермической реакции отверждения толстослойных изделий.

Целью настоящего изобретения является полимерная композиция на основе эпоксидных диановых смол, содержащих в качестве отвердителя основание Манниха (А), представляющее собой продукт конденсации фенола, альдегида и алифатического амина, которая обеспечивает достижение 70% прочностных показателей в течение 1 суток при температуре отверждения начиная от +5° и в то же время позволяет сохранять низкую вязкость в процессе ее заправки механизированным способом (насосами) в зазор между трубой нефте- или газопроводов и муфтой, а также обеспечивает надежность эксплуатации ремонтного состава на дефектном участке трубопровода.

Указанная цель достигается тем, что смоляная часть полимерной композиции, включающая эпоксидную диановую смолу,

дополнительно содержит эпоксидную алифатическую смолу в соотношении диановая смола:алифатическая смола от 20:80 до 95:5 и порошковый наполнитель, а отвердитель, включающий основание Манниха, общей формулы (А)



где R - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> или (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, n=1-10, содержит дополнительно основание Шиффа (Б), представляющее собой продукт взаимодействия алифатического ди- или полиамина с кетоном в соотношении А:Б от 5:95 до 95:5, при этом композиция содержит, мас.ч.:

Смоляная часть - 100  
Отвердитель - 10-60  
Порошковый наполнитель - 20-800  
Указанное подтверждается примерами  
Пример 1.

В реактор, снабженный мешалкой и обогревом, загружают 70 мас.ч. эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 и 30 мас.ч. эпоксидной алифатической смолы марки ДЭГ-1. Смесь перемешивают в течение 15 минут при температуре 70°C, после чего сливают в металлические или пластиковые емкости для отправки на место потребления в комплекте с отвердителем и наполнителем.

Получение отвердителя

В реактор, снабженный мешалкой, обогревом и охлаждением, загружают основание Манниха - продукт взаимодействия диэтилентриамина, фенола и формальдегида (отвердитель УП-583, ТУ 157-514-69) - 17,5 мас.ч. к нему добавляют предварительно приготовленное основание Шиффа, полученное путем взаимодействия диэтилентриамина с метилэтилкетонem при молярном соотношении 1:1-17,5 мас.ч., тщательно перемешивают в течение 20 мин при Т=20-40°C и упаковывают в герметичную тару.

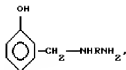
Приготовление полимерной композиции  
Полимерная композиция готовится непосредственно перед использованием. В реактор, снабженный мешалкой, загружают 100 мас.ч. смоляной части и 35 мас.ч. отвердителя, тщательно перемешивают в течение 2 мин, затем добавляют 410 мас.ч. наполнителя.

Примеры 2-16 осуществляют аналогичным образом при соотношении компонентов, указанном в табл.1.

Свойства заявляемой композиции по примерам 1-16 в сравнении с прототипом и аналогами приведены в табл.2. Как видно из приведенной таблицы заявляемая композиция имеет улучшенные техникологические свойства - пониженную вязкость и экзотермичность и обеспечивает возможность достижения свыше 70% прочности от конечной величины уже через 1 сутки при температуре от +5°C.

#### Формула изобретения:

Полимерная композиция холодного отверждения на основе эпоксидных диановых смол, содержащих в качестве отвердителя основание Манниха (А) общей формулы



где R:  $-(CH_2)_n-$  или  $-(C_2H_4NH_2C_2H_4)_n-$ ,  
 $n=1-10$ ,  
 представляющее собой продукт  
 конденсации фенола, альдегида и  
 алифатического амина, отличающаяся тем,  
 что в составе смоляной части она

дополнительно содержит эпоксидную  
 алифатическую смолу в соотношении  
 диановая смола: алифатическая смола от  
 20,30 до 95,5 и порошковый наполнитель, а в  
 составе отвердителя - дополнительно  
 основание Шиффа (Б), представляющее  
 собой продукт взаимодействия  
 алифатического ди- или полиамина с кетоном  
 при соотношении А:Б от 5,95 до 95,5, при  
 этом композиция содержит, мас.ч.:  
 Смоляная часть - 100  
 Отвердитель - 10-60  
 Порошковый наполнитель - 20-800С

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
-4-

Таблица 1

Состав и соотношение компонентов заявляемой полимерной композиций по примерам 2; 20

№	Наименование и соотношение компонентов	Величина и соотношение по примерам									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	Соотношение эпоксидных смол диановой; алифатической и их марки ДЭГ	20:80 ЭД-20: смола ДЭГ	95:5 ЭД-20: ДЭГ-1	50:50 ЭД-20: смола ДЭГ-1	50:50 ЭД-20: смола ДЭГ-1	20:80 ЭД-22: смола ТЭГ-1	50:50	ЭД-20: ДЭГ 50:50	ЭД-20: ДЭГ 50:50	ЭД-20: ДЭГ 50:50	
2	Соотношение основание магнезия и основание Шиффа в отвердителе	50:50	50:50	5:95	95:5	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	
3	Количество отвердителя	35	35	10	60	35	35	35	35	35	
4	Количество порошкового наполнителя	410	410	410	410	20	800	410	410	410	
5	Вид минерального наполнителя	песок	песок	песок	песок	песок	песок	Марш ал-лит	Смесь песка и мела (1:1)	тальк	

№	Наименование и соотношение компонентов	Величина и соотношение по примерам									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Соотношение эпоксидных смол диановой/алифатической и их	Эд-20; Дэг 50:50 50:50	Эд-20; Дэг 50:50 50:50	Эд-20; Дэг 50:50	50:50	50:50	50:50	50:50 ЭД-18 Э-181	50:50-40 лап-роксида 503	50:50 ЭД-20: Дэг	50:50 ЭД-20: Дэг
2	Соотношение основания Манниха и основание Шиффа в отвердителе	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
3	Количество отвердителя	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
4	Количество порошкового наполнителя	410	410	410	410	410	410	410	410	410	410
5	Вид минерального наполнителя	Марш аллит	Марш аллит	Марш аллит	Марш аллит	Марш аллит	Марш аллит	Сажа газозавая ка-нальная	Древесная мука	песок	песок

Примечание 1. В примерах 1-10 в качестве основания Манниха берут продукт взаимодействия фенола, триэтилентетрамина и формальдегида, в примере 11 - продукт взаимодействия фенола, этилендиамина и формальдегида, в примере 12 - продукт взаимодействия фенола, диэтилентетрамина и формальдегида, в примере 19 в качестве основания Манниха - продукт взаимодействия фенола тетраэтилентетрамина и уксусного альдегида, в примере 20 в качестве основания Манниха - продукт взаимодействия фенола диэтилентетрамина и масляного альдегида.

Примечание 2. В примерах 1-12 в качестве основания Шиффа берут продукт взаимодействия метилэтилкетона с триэтилентетрамином, в примере 13 продукт взаимодействия метилэтилкетона с полиэтилентетрамином, в примере 14 продукт взаимодействия ацетона с диэтилентетрамином, в примере 17 в качестве основания Шиффа - продукт взаимодействия циклогексана с диэтилентетрамином, в примере 18 в качестве основания Шиффа - продукт взаимодействия этилпропилкетона с триэтилентетрамином.



Таблица 2

Свойства полимерных композиций по примерам 1-20 в сравнении с прототипом и аналогами с 12-свойства (прототипа)

№ примера	Величина показателя по примерам в сравнении с аналогом и прототипом	Аналог 1.	Аналог 2.	Прототип	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Прочность при стат. изгибе через 48 час при T=+5°C, МПа	Не от-вержда-ется	45	41	60	59	58	59	60	61	60	58	59
2.	Прочность при сжатии через 48 час при T=+5°C, МПа	Не от-вержда-ется	15	9		42	43	45	44	45	44	43	45
3.	Прочность при растяжении через 48 час при T=+5°C, МПа	Не от-вержда-ется	20	14		29	30	29	28	29	30	28	27
4.	Прочность при стат. изгибе через 24 час при T=+20°C, МПа	65	70	72		79	80	78	79	80	79	80	81
5.	Прочность при сжатии через 24 час при T=+20°C, МПа	35	40	42		51	50	52	52	50	51	52	50
6.	Прочность при растяжении через 24 час при T=+20°C, МПа	32	30	32		39	40	41	42	41	42	41	41
7.	Время начала экзотермической реакции в массе 1 кг (образец кубической формы), мин	30	5	10		29	28	30	29	28	29	29	30
8.	T° экзотермической реакции, °C	80	220	200		120	120	120	120	120	111	116	118
9.	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	30	200	300		42	41	42	40	41	42	40	39

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Величина показателя по примерам в сравнении с аналогом и прототипом	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1.	Прочность при стат. изгибе через 48 час при $T=+5^{\circ}\text{C}$ , МПа	58	59	60	61	60	61	59	58	60	59	61
2.	Прочность при сжатии через 48 час при $T=+5^{\circ}\text{C}$ , МПа	45	44	43	41	42	43	44	41	44	45	45
3.	Прочность при растяжении через 48 час при $T=+5^{\circ}\text{C}$ , МПа	28	29	28	30	28	27	28	30	27	28	29
4.	Прочность при стат. изгибе через 24 час при $T=+20^{\circ}\text{C}$ , МПа	82	81	80	79	82	81	80	81	78	80	81
5.	Прочность при сжатии через 24 час при $T=+20^{\circ}\text{C}$ , МПа	50	51	50	52	51	50	51	50	51	51	50
6.	Прочность при растяжении через 24 час при $T=+20^{\circ}\text{C}$ , МПа	40	41	42	41	40	39	40	39	40	42	41
7.	Время начала экзотермической реакции в массе 1 кг (образец кубической формы), мин	28	27	28	27	29	29	30	28	30	29	30
8.	$T^{\circ}$ экзотермической реакции, $^{\circ}\text{C}$	119	120	118	115	113	120	117	114	117	120	116
9.	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, сек	38	40	41	42	41	40	41	40	42	42	41